

18 MAR 2004

PCT/JP2004/001150

WIPO PCT

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

04. 2. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 2 8 8 2 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 2 8 8 2 8]

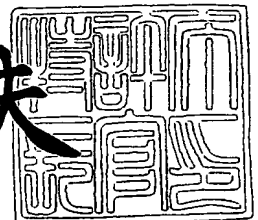
出 願 人 住友金属工業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 3 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 6 5 8 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 50468S2263

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C22C 9/00

【発明の名称】 C u 合金およびその製造方法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号
住友金属工業株式会社内

【氏名】 前原 泰裕

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号
住友金属工業株式会社内

【氏名】 米村 光治

【特許出願人】

【識別番号】 000002118

【氏名又は名称】 住友金属工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083585

【弁理士】

【氏名又は名称】 穂上 照忠

【選任した代理人】

【識別番号】 100093469

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉岡 幹二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009519

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【包括委任状番号】	9710230	
【包括委任状番号】	0301248	
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書**【発明の名称】 Cu合金およびその製造方法****【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

質量%で、Cr : 0.4~3.0%およびTi : 0.1~5.0%を含有し、残部がCuおよび不純物からなり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを特徴とするCu合金。

【請求項 2】

質量%で、Cr : 0.4~3.0%およびTi : 0.1~5.0%を含有し、さらにP : 0.001~0.15%、Sn : 0.01~1.5%、Mg : 0.01~1.0%、Mn : 0.01~1.0%、Fe : 0.01~1.0%、Co : 0.01~1.0%、Al : 0.01~1.0%、Zr : 0.01~1.0%、Zn : 0.01~1.0%、Si : 0.01~1.0%およびNi : 0.01~1.0%の1種以上を総量で0.001~2.0%含み、残部がCuおよび不純物からなり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを特徴とするCu合金。

【請求項 3】

質量%で、Cr : 0.4~3.0%およびTi : 0.1~5.0%を含有し、残部がCuおよび不純物からなるCu合金を溶製し、鑄造して得た鑄片を、少なくとも鑄造直後の鑄片温度から 450°C までの温度域において、 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上の冷却速度で冷却することによって、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数を合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下とすることを特徴とするCu合金の製造方法。

【請求項 4】

質量%で、Cr : 0.4~3.0%およびTi : 0.1~5.0%を含有し、さらにP : 0.001~0.15%、Sn : 0.01~1.5%、Mg : 0.01~1.0%、Mn : 0.01~1.0%、Fe : 0.01~1.0%、Co : 0.01~1.0%、Al : 0.01~1.0%、Zr : 0.01~1.0%、Zn : 0.01~1.0%、Si : 0.01~1.0%およびNi : 0.01~1.0%の1種以上を総量で0.001~2.0%含み、残部がCuおよび不純物からなるCu合金を溶製し、鑄造して得た鑄片を、少なく

とも鑄造直後の鑄片温度から450℃までの温度域において、0.5℃/s以上の冷却速度で冷却することによって、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が10 μ m以上のものの単位面積当たりの個数を合計で100個/mm²以下とすることを特徴とするCu合金の製造方法。

【請求項5】

質量%で、Cr:0.4~3.0%およびTi:0.1~5.0%を含有し、残部がCuおよび不純物からなるCu合金を溶製し、鑄造して得た鑄片を、少なくとも鑄造直後の鑄片温度から450℃までの温度域において、0.5℃/s以上の冷却速度で冷却し、450℃以下の温度域で加工した後、280~550℃の温度域で10分~72時間保持する熱処理に供することによって、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が10 μ m以上のものの単位面積当たりの個数を合計で100個/mm²以下とすることを特徴とするCu合金の製造方法。

【請求項6】

質量%で、Cr:0.4~3.0%およびTi:0.1~5.0%を含有し、さらにP:0.001~0.15%、Sn:0.01~1.5%、Mg:0.01~1.0%、Mn:0.01~1.0%、Fe:0.01~1.0%、Co:0.01~1.0%、Al:0.01~1.0%、Zr:0.01~1.0%、Zn:0.01~1.0%、Si:0.01~1.0%およびNi:0.01~1.0%の1種以上を総量で0.001~2.0%含み、残部がCuおよび不純物からなるCu合金を溶製し、鑄造して得た鑄片を、少なくとも鑄造直後の鑄片温度から450℃までの温度域において、0.5℃/s以上の冷却速度で冷却し、450℃以下の温度域で加工した後、280~550℃の温度域で10分~72時間保持する熱処理に供することによって、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が10 μ m以上のものの単位面積当たりの個数を合計で100個/mm²以下とすることを特徴とするCu合金の製造方法。

【請求項7】

450℃以下の温度域での加工および280~550℃の温度域で10分~72時間保持する熱処理を複数回行うことを特徴とする請求項5または6に記載のCu合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば、リードフレーム、端子、コネクタ、ばね等の電気電子部品に用いられるCu合金およびその製造方法に係り、特に、Pb、Cd、Be等の環境に悪影響を及ぼす元素を用いず、導電率との関係において従来のものより高い引張強度を有し、且つ高温強度にも優れるCu合金およびその製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

従来、リードフレーム、端子、コネクタ、ばね等の電気電子部品に用いられるCu合金としては、Beの時効析出による強化を狙ったCu-Be合金が知られてる。この合金は、引張強度と導電率において卓越した特性を具備するので、ばね用材料など多く分野で使用されている。しかしながら、Cu-Be合金の製造工程およびこの合金を各種部品へ加工する工程においてBe酸化物が生成する。

【0003】

BeはPb、Cdに次いで環境に有害な物質であり、上記の製造工程や加工工程においては、Be酸化物の処理工程を設ける等、製造コストを上昇させ、さらに、電気電子部品のリサイクル過程でも問題となる。従って、Cu-Be合金は、昨今の環境問題に照らしたときに非常に問題の多い材料である。このため、Pb、Cd、Be等の環境に有害な元素を用いず、様々な導電率を有し、且つ引張強度の高い材料の出現が待望されている。

【0004】

元来、引張強さ〔TS(MPa)〕および導電率〔IACS(%)〕とを同時に高めることは極めて困難であり、世の中の要求は、いずれかの特性を重視するものが多い。このことは、例えば、実際に製造されている伸銅品の各種特性が記載された非特許文献1にも示されるところである。

【0005】

図1は、非特許文献1に記載されたBe等の有害元素を含まないCu合金の引張強さと導電率との関係を整理したものである。図1に示すように、従来のBe等の有害元素を含まないCu合金は、例えば、導電率が60%以上の領域では、その引張強度が250~650MPa程度と低く、引張強度が800MPa以上の領域では、その導電率が2

0%未満と低い。このように、従来のCu合金は、引張強さ (MPa) および導電率 (%) のいずれか一方のみの性能が高いものがほとんどである。しかも、導電率が10%程度のCu合金においても、引張強度が1GPa以上という高強度のものは皆無に等しい。

【0006】

例えば、特許文献1には、コルソン系と呼ばれる Ni_2Si を析出させたCu合金が提案されている。この文献に提案されているコルソン系合金は、その引張強度が750~820MPaで導電率が40%程度であり、Be等の環境に有害な元素を含まない合金の中では、比較的、引張強度と導電率とのバランスがよいものである。

【0007】

しかしながら、この合金は、その高強度化および高導電率化のいずれにも限界があり、製品バリエーションの観点で問題が残る。即ち、この合金は、 Ni_2Si の析出によって時効硬化を図ったものであるが、NiおよびSiの含有量を低減して導電率を高めると、引張強度が著しく低下する。一方、 Ni_2Si の析出量を増すためにNiおよびSiを増量しても、引張強度の上昇に限界があるばかりか、導電率が著しく低下する。このため、コルソン系合金は、引張強度が高い領域および導電率が高い領域での引張強度と導電率のバランスが悪くなり、ひいては製品バリエーションが狭くなる。これは、下記の理由による。

【0008】

合金の電気抵抗 (または、その逆数である導電率) の値は、電子散乱によって決定されるものであり、合金中に固溶した元素の種類によって大きく変動する。ここで、合金中に固溶したNiは、電気抵抗値を著しく上昇させる (導電率を著しく低下させる) ので、上記のコルソン系合金では、Niを増量すると導電率が低下する。一方、Cu合金の引張強度は、時効硬化作用により得られるものであるが、その値は析出物の量とその析出状況 (分散状況) に依存し、析出物の量が多いほど、また、析出物が微細に分散するほど、引張強度の向上への寄与は大きい。上記のコルソン系合金の場合、析出粒子は Ni_2Si のみであるため、析出量の面でも、析出状況の面でも限界があり、高強度化に限界がある。

【0009】

特許文献2にはCr、Zr等の元素を含み、表面硬さおよび表面粗さを規定したワイヤーボンディング性の良好なCu合金が提案されている。その実施例に記載されるように、このCu合金は、熱間圧延および溶体化焼鈍を前提として製造されたものである。

【0010】

しかし、熱間圧延は、熱間割れやスケール除去のために表面手入れの必要があり、歩留が低下し、余計な工程が必要となる。また、大気中で加熱されることが多いため、Si、Mg、Al等の活性な添加元素が酸化しやすいので、粗大な内部酸化物として最終製品の特性劣化を招くなど問題が多い。さらに、熱間圧延や溶体化処理には、膨大なエネルギーを必要とする。このように、引用文献2に記載のCu合金では、熱間加工および溶体化処理を前提とするので、製造コストの低減および省エネルギー化等の観点からの問題があるとともに、粗大な酸化物の生成等に起因する製品特性（特に、引張強度および導電率）が劣化するという問題を招来する。

【0011】

図2は、Ti-Cr二元系状態図である。図2からも明らかなように、Ti-Cr二元系のCu合金では、凝固後の高温域でTi-Cr化合物が生成しやすく、このTi-Cr化合物は析出強化に有効なCu₄Tiの微細析出を妨げる。換言すれば、熱間圧延等の熱間プロセスを前提として製造されたCu合金の場合、析出強化が不十分でかつ、延性や靱性に乏しい材料しか得られない。このことから、特許文献2に記載されるCu合金には製品特性上の問題を有するのである。

【0012】

【特許文献1】

特許第2572042号公報

【特許文献2】

特許第2714561号公報

【非特許文献1】

伸銅品データブック、平成9年8月1日、日本伸銅協会発行、328～355頁

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の第1の目的は、Be等の環境に有害な元素を用いないCu合金であって、導電率との関係において高い引張強度を有するとともに、製品バリエーションが豊富であり、更に、高温強度にも優れるCu合金を提供することである。本発明の第2の目的は、上記のCu合金の製造方法を提供することである。

【0014】

なお、「導電率との関係において高い引張強度を有する」とは、下記の(a)式を満足するような状態を意味する（以下、この状態を「引張強度と導電率のバランスがよい状態」と呼ぶこととする。）。

【0015】

$$TS \geq 383.91 + 564.20 \times \exp(-0.010 \times IACS) \quad \dots(a)$$

但し、(a)式中のTSは引張強度 (MPa) を意味し、IACSは導電率(%)を意味する。

。

【0016】

「製品バリエーションが豊富である」とは、製造条件を微調整することにより、上記の(a)式を満たす範囲で、例えば、同じ成分系のCu合金から、導電率が20%以下の領域では引張強度が1GPa以上のCu合金、導電率が60%以上の領域では引張強度が800MPa以上であるCu合金を提供できることを意味する。

【0017】

Cu合金には、上記のような引張強度および導電率の特性のほか、ある程度の高温強度も要求される。これは、例えば、自動車やコンピュータに用いられるコネクター材料は、200℃以上の環境に曝されることがあるからである。ここで、純Cuでは、200℃以上に加熱されると強度が大幅に低下し、もはや所望のばね特性を維持できないが、上記のCu-Be系合金やコルソン系合金では、400℃まで加熱された後でも室温強度はほとんど低下しない。

【0018】

従って、高温強度としては、Cu-Be系合金等と同等のレベルであることを目標とする。具体的には、硬度の曝露試験前後での低下率が50%となる曝露温度を耐熱温度と定義し、耐熱温度が400℃以上であることを高温強度が優れることとす

る。

【0019】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記の(1)に示すCu合金および(2)に示すCu合金の製造方法を要旨とする。

【0020】

(1)質量%で、Cr:0.4~3.0%およびTi:0.1~5.0%を含有し、残部がCuおよび不純物からなり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを特徴とするCu合金。

【0021】

上記の(1)に記載のCu合金は、Cuの一部に代えて、P:0.001~0.15%、Sn:0.01~1.5%、Mg:0.01~1.0%、Mn:0.01~1.0%、Fe:0.01~1.0%、Co:0.01~1.0%、Al:0.01~1.0%、Zr:0.01~1.0%、Zn:0.01~1.0%、Si:0.01~1.0%およびNi:0.01~1.0%の1種以上を総量で0.001~2.0%含有してもよい。

【0022】

(2)上記の(1)に記載の化学組成を有するCu合金を溶製し、鑄造して得た鑄片を、少なくとも鑄造直後の鑄片温度から 450°C までの温度域において、 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上の冷却速度で冷却することによって、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数を合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下とすることを特徴とするCu合金の製造方法。

【0023】

上記の(2)に記載のCu合金の製造方法は、冷却後、 450°C 以下の温度域で加工した後、 $280\sim 550^{\circ}\text{C}$ の温度域で10分~72時間保持する熱処理に供することが望ましい。また、 450°C 以下の温度域での加工および $280\sim 550^{\circ}\text{C}$ の温度域で10分~72時間保持する熱処理を複数回行うことが更に望ましい。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、以下の説明において、各

元素の含有量についての「%」は「質量%」を意味する。

【0025】

1. 本発明のCu合金について

(A) 化学組成について

Cr: 0.4~3.0%

Crの含有量が0.4%を下回ると、強度が不十分となるとともに、Tiを0.1%以上含有させても強度と導電率のバランスがよい合金が得られない。一方、Crを3.0%を超えて含有させると、金属Crが粗大に析出して曲げ・疲労特性等に悪影響を及ぼす。従って、Cr含有量を0.4~3.0%と規定した。

【0026】

Ti: 0.1~5.0%

Tiの含有量が0.1%未満の場合、十分な強度が得られない。しかし、その含有量が5.0%を超えると、強度は上昇するものの導電性が劣化するとともに、鑄造時にTiの偏析を招いて均質な鑄片が得られにくくなる。従って、Tiの含有量を0.1~5.0%とした。

【0027】

本発明のCu合金の一つは、上記の化学組成を有し、残部がCuおよび不純物からなるものである。そして、本発明のCu合金のもう一つは、上記の化学成分を有し、Cuの一部に代えて、P: 0.001~0.15%、Sn: 0.01~1.5%、Mg: 0.01~1.0%、Mn: 0.01~1.0%、Fe: 0.01~1.0%、Co: 0.01~1.0%、Al: 0.01~1.0%、Zr: 0.01~1.0%、Zn: 0.01~1.0%、Si: 0.01~1.0%およびNi: 0.01~1.0%の1種以上を総量で0.001~2.0%含むものである。

【0028】

これらの元素は、いずれも強度と導電率のバランスを維持しつつ、耐食性を向上させる効果を有する元素である。この効果は、Pが0.001%以上含有されているとき、Sn、Mg、Mn、Fe、Co、Al、Zr、Zn、SiおよびNiがそれぞれ0.01%以上含有されているときに発揮される。しかし、これらの含有量が過剰な場合には、導電率が低下する。従って、これらの元素を含有させる場合のそれぞれの元素の含有量を、Pは0.001~0.15%、Snは0.01~1.5%、Mgは0.01~1.0%、Mnは0.01~1.0

%、Feは0.01～1.0%、Coは0.01～1.0%、Alは0.01～1.0%、Zrは0.01～2.0%、Znは0.01～1.0%、Siは0.01～1.0%、Niは0.01～1.0%とするのが望ましい。

【0029】

さらに、これらの元素の含有量が上記の範囲内であっても、これらの元素の含有量の総量が0.001%を下回ると、上記の効果が得られず、2.0%を超えると、導電性が劣化する。従って、上記の元素の一種以上を含有させる場合には、その総量を0.001～2.0%に範囲内に制限するのが望ましい。

【0030】

(B) 析出物および介在物の個数について

本発明のCu合金においては、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることが必要である。

【0031】

本発明のCu合金では、 Cu_4Ti および金属Crの微細に析出させることによって、導電率を低下させることなく強度を向上させることができる。これらは、析出硬化により強度を高めるが、導電率を低下させないからである。しかし、 Cu_4Ti および金属Crの粒径が $10\mu\text{m}$ 以上と粗大に析出したり、 $10\mu\text{m}$ 以上の粗大なTi-Cr化合物が時効工程に至る前に存在すると、延性が低下してコネクターへの加工時の曲げ加工や打ち抜き時に割れや欠けが発生し易くなる。また、使用時に疲労特性や耐衝撃特性に悪影響を及ぼすことがある。特に、凝固後の冷却時に粗大なTi-Cr化合物が生成すると、その後の加工工程で割れや欠けが生じやすくなり、また、時効処理工程で硬さが増加しすぎるので、 Cu_4Ti および金属Crの微細析出を阻害し、Cu合金の高強度化が図れなくなる。このような問題は、 $10\mu\text{m}$ 以上の析出物および介在物が合金中に単位面積当たり $100\text{個}/\text{mm}^2$ を超えて存在する場合に顕著となる。

【0032】

このため、本発明では、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のものの単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを必須要件として規定した。望ましい個数は、 $70\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であり、更に望ましいの

は、50個/mm²以下である。なお、これらの粒径および個数は、実施例に示す方法により求められる。

【0033】

3. 本発明のCu合金の製造方法について

本発明のCu合金においては、Cu₄Tiおよび金属Crの微細析出を妨げるTi-Cr化合物等の介在物が鑄片の凝固直後の時点で生成している。従って、このような介在物は、仮に、鑄造後に溶体化処理を施し、この溶体化温度を上げて固溶化は期待できない。

【0034】

そこで、本発明のCu合金の製造方法においては、上記の化学組成を有するCu合金を溶製し、鑄造して得た鑄片を、少なくとも鑄造直後の鑄片温度から450℃までの温度域において、0.5℃/s以上の冷却速度で冷却することによって、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が10μm以上のものの単位面積当たりの個数を合計で100個/mm²以下とすることとした。この冷却後には、450℃以下の温度域で加工した後、280～550℃の温度域で10分～72時間保持する熱処理に供することが望ましく、450℃以下の温度域での加工および280～550℃の温度域で10分～72時間保持する熱処理を複数回行うことが更に望ましい。

【0035】

(A) 少なくとも鑄造直後の鑄片温度から450℃までの温度域における冷却速度：0.5℃/s以上

金属Cr、Cu₄TiまたはTi-Cr化合物は280℃以上の温度域で生成される。特に、鑄造直後の鑄片温度から450℃までの温度域における冷却速度が遅いと、Ti-Cr化合物が粗大に生成し、その粒径が10μm以上、更には数百μmに達することがある。また、CrおよびCu₄Tiも10μm以上に粗大化する。このような粗大な析出物および介在物が生成した状態では、その後の加工時に割れや折れが発生する恐れがあるとともに、時効工程でのCrおよびCu₄Tiの析出硬化作用が損なわれ、合金を高強度化できなくなる。従って、少なくともこの温度域においては、0.5℃/s以上の冷却速度で鑄片を冷却する必要がある。好ましい冷却速度は、2℃/s以上であり、さらに好ましいのは10℃/s以上である。

【0036】

(B) 冷却後の加工温度：450℃以下の温度域

上記のように、本発明のCu合金の製造方法においては、鑄造して得た鑄片は、所定の条件で冷却された後、熱間圧延や溶体化処理等の熱間プロセスを経ることなく、加工と時効熱処理の組み合わせのみによって最終製品に至る。

【0037】

圧延、線引き等の加工は、基本的には室温で行うが、450℃以下であればよい。従って、連続鑄造後の冷却過程で行ってもよい。この温度を超える温度域で加工を行う場合には、加工時にCu₄Tiおよび金属Crが粗大に析出し、加工性を低下させるとともに、さらに、最終製品の延性、耐衝撃性、疲労特性を低下させる。また、加工時に上記の析出物が粗大に析出すると、時効処理でCu₄Tiおよび金属Crを微細に析出させることができなくなり、Cu合金の高強度化が不十分となる。

【0038】

上記の温度域での加工は、その圧下率を20%以上で行うことが望ましい。より好ましいのは50%以上である。このような圧下率での加工を行えば、それによって導入された転位が時効処理時に析出核となるので、析出物の微細化をもたらし、また、析出に要する時間を短縮させ、導電性に有害な固溶元素の低減を早期に実現できるからである。

【0039】

(C) 時効処理条件：280～550℃の温度域で10分～72時間保持する

時効処理は、Cu₄Tiおよび金属Crを析出させてCu合金を高強度化し、あわせて導電性に害を及ぼす固溶元素（Cr、Ti等）を低減して導電率を向上させるのに有効である。しかし、その処理温度が280℃未満の場合、析出元素の拡散に長時間を要し、生産性を低下させる。一方、処理温度が550℃を超えると、析出物が粗大になりすぎて、析出効果作用により高強度化が図れないばかりか、延性、耐衝撃性および疲労特性が低下する。このため、時効処理を280～550℃の温度域で行うことが望ましい。望ましい時効処理温度は300～450℃であり、更に望ましいのは、350～400℃である。

【0040】

時効処理時間が10分未満の場合、時効処理温度を高く設定しても所望の析出量を確保できず、72時間を超えると、処理費用がかさむ。従って、280～550℃の温度域で時効処理を10分～72時間の範囲で行うのが望ましい。典型的な時効処理時間は、1～2時間である。

【0041】

なお、時効処理は、表面の酸化によるスケールの発生を防ぐために、還元性雰囲気中、不活性ガス雰囲気中または13.3Pa以下の真空中で行う。

【0042】

上記の加工と時効処理は、必要に応じて、繰り返して行ってもよい。繰り返し行えば、1回の処理（加工および時効処理）で行うよりも、短い時間で所望の析出量を得ることができるとともに、固溶元素を低減させて導電性を向上できるからである。また、複数の時効処理の間に加工をすることにより、析出核としての転位を導入できる析出物の分散を微細にし易く、高強度化も図れるという利点もある。このとき、例えば、処理を2回繰り返して行う場合には、1回目の時効処理温度よりも2回目の時効処理温度を若干低くする（20～70℃低くする）のがよい。

このような熱処理を行えば、2回目の時効処理温度の方が高い場合、1回目の時効処理の際に生成した析出物が粗大化するからである。3回目以降の時効処理においても、上記と同様に、その前に行った時効処理温度より低くすればよい。

【0043】

(D) その他

本発明のCu合金の製造方法において、上記の製造条件以外の条件、例えば溶解、鑄造等の条件については特に限定はないが、例えば、下記のように行えばよい。

【0044】

溶解は、非酸化ないしは還元雰囲気下で行うのがよい。これは、溶鋼中の固溶酸素が多くなると後工程で、水蒸気を発生してプリスターを生成する、いわゆる水素病が起こるなど好ましくない現象が起こるからである。

【0045】

鑄片を得る方法は、生産性や凝固速度の点で連続鑄造が好ましいが、上述の条件を満たす方法であれば、他の方法、例えばインゴット法でも構わない。また、好ましい鑄込温度は、1250℃以上である。さらに好ましいのは1350℃以上である。この温度であれば、CrおよびTiを十分溶解させることができ、またCr-Ti化合物を生成させないからである。

【0046】

連続鑄造により鑄片を得る場合には、銅合金で通常行われる黒鉛モールドを用いる方法が潤滑性がよいので推奨されるが、モールド材質としては主要な合金元素であるTiやCrと反応しにくい耐火物、例えばジルコニアを用いる方がより好ましい。

【0047】

【実施例】

（実施例1）

表1に示す化学組成を有するCu合金を高周波溶解炉にて真空溶製し、セラミックス製の鑄型に深さ15mmまで鑄込み、鑄片を得た。

【0048】

【表 1】

表 1 化学組成(質量%、残部: Cuおよび不純物)														
合金 No.	Cr	Ti	P	Sn	Mg	Mn	Fe	Co	Al	Zr	Zn	Si	Ni	①
1	0.3*	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	0.3*	6.00*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	4.0*	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	0.4	0.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	0.4	1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	0.4	3.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	0.4	5.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	1.0	0.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	1.0	1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	1.0	3.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	1.0	5.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	2.0	0.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	2.0	1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	2.0	3.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	2.0	5.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	3.0	0.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	3.0	1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	3.0	3.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	3.0	5.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	4.0*	6.0*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21	1.0	2.00	0.001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.001
22	1.0	2.00	-	0.40	0.50	-	-	-	-	-	0.50	-	-	1.400
23	1.0	2.00	-	0.40	1.00	-	-	-	-	-	0.20	0.20	-	1.800
24	1.0	2.00	0.001	0.40	0.01	-	-	-	0.30	-	-	0.05	1.00	1.761
25	1.0	2.00	0.001	-	-	-	1.00	-	0.20	0.01	0.50	-	-	1.711
26	1.0	2.00	0.100	0.40	-	-	0.50	-	-	0.50	0.30	-	0.01	1.810
27	1.0	2.00	-	0.30	-	-	0.30	-	-	0.70	0.01	0.40	-	1.710
28	1.0	2.00	-	0.40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.400
29	1.0	2.00	0.150	1.00	-	-	0.01	-	-	-	-	0.01	-	1.170
30	1.0	2.00	-	0.40	-	-	-	0.20	0.20	-	1.00	-	-	1.800
31	1.0	2.00	-	0.40	-	0.01	-	0.01	0.20	-	-	0.10	-	0.720
32	1.0	2.00	-	0.20	0.01	-	-	0.40	-	-	0.01	0.50	0.05	1.170
33	1.0	2.00	-	-	-	-	-	0.20	-	-	0.20	0.30	0.50	1.200
34	1.0	2.00	-	-	-	-	-	1.00	-	0.30	0.10	0.50	0.10	2.000
35	1.0	2.00	-	-	-	-	-	-	-	0.50	-	0.40	0.80	1.700
36	1.0	2.00	-	-	-	0.01	-	-	0.01	-	-	0.05	-	0.070
37	1.0	2.00	-	-	-	0.50	0.01	-	-	-	0.50	0.80	-	1.810
38	1.0	2.00	-	-	-	0.60	-	0.40	-	-	-	1.00	-	2.000
39	1.0	2.00	-	-	-	1.00	0.01	-	-	0.30	-	0.50	-	1.810
40	1.0	2.00	-	-	-	-	0.20	0.50	0.08	-	-	0.50	0.10	1.380
41	1.0	2.00	-	0.01	-	-	-	0.50	1.00	-	-	-	0.40	1.910
42	1.0	2.00	-	-	-	-	-	-	-	1.00	-	-	-	1.000
43	1.0	2.00	-	0.01	-	-	0.20	0.50	0.08	-	-	0.80	0.50	2.090*
44	1.0	2.00	-	0.01	-	-	-	0.50	1.00	-	-	0.50	0.40	2.410*
45	1.0	2.00	-	0.01	-	-	-	0.50	-	2.50*	-	0.30	-	3.310*

注: *印は、本発明で規定される範囲を外れることを意味する。

「-」は、不純物レベルであることを意味する。

①は、P、Sn、Mg、Mn、Fe、Co、Al、Zr、Zn、SiおよびNiの含有量の総量を意味する。

【0049】

得られた鋳片を、900℃から450℃までの温度域において噴霧冷却により所定の

冷却速度で冷却した後、切断と切削により厚さ10mm×幅80mm×長さ150mmの圧延素材を作製した。比較のために一部の圧延素材については、950℃で溶体化熱処理を行った。これらの圧延素材に室温にて2mmまで圧下率80%の圧延（1回目圧延）を施し、所定の条件で時効処理（1回目時効）を施して供試材を作製した。一部の供試材については、更に、室温にて0.1mmまで圧下率95%の圧延（2回目圧延）し、所定の条件で時効処理（2回目時効）した。これらの製造条件を表2および3に示す。なお、表2および3において上記の溶体化処理を行った例は、比較例5、7および10である。

【0050】

このように作製した供試材について、下記の手法により、粒径が10 μ m以上の析出物および介在物の単位面積当たりの個数、引張強度、導電率ならびに耐熱温度を求めた。これらの結果を表2および3に併記する。

【0051】

<介在物の個数>

各供試材の圧延面に垂直で、且つ圧延方向と平行な断面を鏡面研磨し、アンモニアおよび過酸化水素水を体積比9：1で混合した腐食液でエッチングした後、走査型電子顕微鏡により100倍の倍率で1mm×1mmの視野を観察し、析出物および介在物の長径（途中で粒界に接しない条件で粒内に最も長く引ける直線の長さ）を測定し、これを粒径と定義する。更に、粒径が10 μ m以上の析出物および介在物のうち、1mm×1mm視野の枠線を交差するものを1/2個、枠線内にあるものを1個として算出し、任意に選んだ10視野の平均値を個数と定義する。

【0052】

<引張強度>

上記の供試材からJIS Z 2201に規定される13B号試験片を採取し、JIS Z 2241に規定される方法に従い、室温（25℃）での引張強さ〔TS(MPa)〕を求めた。

【0053】

<導電率>

上記の供試材から厚さ10mm×幅10mm×長さ60mmの試験片を採取し、試験片の長手方向に電流を流して試験片の両端の電位差を測定し、4端子法により電気抵抗

を求めた。続いてマイクロメータで計測した試験片の体積から、単位体積当たりの電気抵抗（抵抗率）を算出し、多結晶純銅を焼鈍した標準試料の抵抗率 $1.72\mu\Omega\cdot\text{cm}$ との比から導電率〔IACS(%)〕を求めた。

【0054】

＜耐熱温度＞

上記の供試材から幅10mm×長さ60mmの試験片を採取し、正四角錐のダイヤモンド圧子を荷重50gで試験片に押し込み、荷重とくぼみの表面積との比から定義されるビッカース硬度を測定した。更に、これを所定の温度に2時間曝露し、室温まで冷却した後に、再びビッカース硬度を測定し、その硬度が暴露前の50%になる曝露温度を耐熱温度として測定した。

【0055】

【表2】

表 2

区分		合金 No.		製造条件										②	特性		
				冷却 速度 (°C/s)	1回目圧延		1回目時効		2回目圧延		2回目時効		引張 強度 (MPa)		導電率 (%)	耐熱 温度 (°C)	
					温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間	温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間					
本発明例	1	4	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	50	700	60	500		
	2	5	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	30	850	37	500		
	3	6	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	10	1100	20	500		
	4	7	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	5	1180	18	500		
	5	8	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	20	800	60	500		
	6	9	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	20	890	30	500		
	7	10	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	5	1130	15	500		
	8	11	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	0	1200	11	500		
	9	12	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	8	720	68	500		
	10	13	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	20	915	31	500		
	11	14	10.0	25	2	400	2h	-	-	-	-	20	900	21	500		
	12	14	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	40	1150	14	500		
	13	15	10.0	25	2	400	2h	-	-	-	-	50	1000	12	500		
	14	15	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	6	1230	10	500		
	15	16	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	50	700	80	500		
	16	17	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	10	920	31	500		
	17	18	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	3	1180	18	500		
	18	19	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	0	1250	11	500		
	19	21	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	10	1060	25	500		
	20	22	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	12	1060	30	500		
	21	23	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	15	1071	25	500		
	22	24	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	12	1061	26	500		
	23	25	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	21	1064	27	500		
	24	26	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	5	1063	25	500		
	25	27	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	6	1073	26	500		
	26	27	10.0	25	2	400	2h	-	-	-	-	10	900	20	500		
	27	28	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	10	1065	25	500		

注: ②は、「合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以上ものの単位面積当たりの個数」を意味する。
「時間」の「h」は時間 (hours) を意味する。

【0056】

【表 3】

表 3

区分		合金 No.	製造条件								②	特性			
			冷却 速度 (°C/s)	1回目圧延		1回目時効		2回目圧延		2回目時効		引張 強度 (MPa)	導電率 (%)	耐熱 温度 (°C)	
				温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間 (h)	温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)					時間 (h)
本発明例	28	29	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	12	1067	25	500
	29	30	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	15	1064	30	500
	30	31	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	8	1072	24	500
	31	32	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	13	1070	24	500
	32	33	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	11	1068	25	500
	33	34	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	21	1068	27	500
	34	35	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	19	1065	27	500
	35	36	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	8	1063	30	500
	36	37	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	15	1070	27	500
	37	38	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	11	1073	23	500
	38	39	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	20	1070	25	500
	39	40	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	5	1069	26	500
	40	41	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	12	1062	28	500
41	42	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	15	1066	23	500	
比較例	1	1	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	450	15	500
	2	2	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	850	10	450
	3	3	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	450	75	350
	4	8	0.2	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	600	70	440
	5	8	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	550	75	400
	6	11	0.6	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	800	20	400
	7	11	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	730	32	340
	8	20	10.0	25	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	9	28	0.2	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	700	32	400
	10	28	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	600	35	350
	11	43	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	882	9	400
	12	44	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	878	8	350
	13	45	10.0	25	2	400	2h	25	0.1	350	10h	>100	880	5	350

注:②は、「合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が10 μ m以上ものの単位面積当たりの個数」を意味する。

「時間」の「h」は時間(hours)を意味する。

【0057】

図3は、各実施例の引張強度と導電率との関係を示す図である。なお、図3には、後段の実施例2における本発明例および比較例の値もプロットしている。

【0058】

表2および3、ならびに図3に示すように、本発明例1~41では、化学組成および析出物および介在物の個数が本発明で規定される範囲にあるので、引張強度および導電率が前述の(a)式を満たす範囲内にある。しかも、本発明例では、導電率が20%以下の領域では引張強度が1GPa以上のものがあり、および導電率が60%以上の領域では引張強度が800MPa以上ものがあり、本発明のCu合金が引張強度および導電率のバリエーションが豊富であることが分かる。また、耐熱温度においても、500℃といずれも高い水準が維持されている。

【0059】

一方、比較例 1 ～7 および 9 ～13 は、析出物および介在物の個数が本発明で規定される範囲を超えており、いずれも前述の (a) 式の範囲を外れ、強度及び導電率のバランスが悪い。また、比較例 8 は、化学組成が本発明で規定される範囲を外れ、冷間圧延において割れが発生したため、各特性を測定しなかった。

(実施例 2)

次に、プロセスの影響を調査するために、表 1 に示す No. 28 の化学組成を有する Cu 合金を高周波溶解炉で溶製し、セラミックス製の鑄型に深さ 15mm まで鑄込み、厚み 15mm × 幅 100mm × 長さ 130mm の鑄片を得た後、900℃ から 450℃ までの温度域において噴霧冷却により所定の冷却速度で冷却した。この鑄片から表 4 に示す条件で供試材を作製した。得られた供試材について、上記と同様に、析出物および介在物の個数、引張強度、導電率ならびに耐熱温度を調査した。これらの結果も表 4 に併記する。

【 0 0 6 0 】

【表 4】

表 4

表 4

製造条件

区分	合金 No.	②												特性				
		冷却 速度 (°C/s)	1回目圧延		1回目時効		2回目圧延		2回目時効		3回目圧延		引張 強度 (MPa)	導電率 (%)	耐熱 温度 (°C)			
			温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間	雰囲気	温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間	雰囲気				温度 (°C)	厚さ (mm)	3回目時効 温度 (°C)
本発明例	42	28	0.5	25	10.5	400	2h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	-	40	1000	20	500
	43	28	2.0	25	10.5	400	2h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	-	10	1010	21	500
	44	28	10.0	25	10.5	400	2h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	-	0	1015	22	500
	45	28	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	-	42	1000	10	500
	46	28	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	-	45	1100	15	500
	47	28	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	-	39	1100	15	500
	48	28	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	-	48	1000	15	500
	49	28	2.0	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	-	28	1020	20	500
	50	28	10.0	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	-	15	1065	25	500
	51	28	10.0	25	0.6	400	2h	真空	25	0.1	350	10h	Ar	-	0	1065	26	500
	52	28	10.0	50	0.6	400	2h	真空	25	0.1	350	10h	Ar	-	0	1066	25	500
	53	28	10.0	100	0.6	400	2h	真空	25	0.1	350	10h	Ar	-	0	1065	27	500
	54	28	10.0	350	0.6	400	2h	真空	25	0.1	350	10h	Ar	-	0	1060	30	500
	55	28	10.0	450	0.6	400	2h	真空	25	0.1	350	10h	Ar	-	0	900	28	500
	56	28	10.0	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.1	280	72h	Ar	-	0	950	10	500
	57	28	10.0	25	0.6	400	1h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	-	0	1000	15	500
	58	28	10.0	25	0.6	500	30m	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	-	42	1200	20	500
	59	28	10.0	25	0.6	550	10m	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	-	72	900	30	500
比較例	14	28	0.2*	25	12	400	2h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	-	>100	500	10	350
	15	28	0.2*	25	10.5	400	2h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	-	>100	800	10	350
	16	28	0.2*	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	-	>100	900	5	400
	17	28	0.2*	25	0.5	400	2h	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	-	>100	700	5	350
	18	28	10.0	500*	0.6	400	2h	真空	25	0.1	350	10h	Ar	-	>100	700	30	400
	19	28	10.0	25	0.6	600*	75h*	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	-	>100	700	25	350

注:②は、「合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が10μm以上のものの単位面積当たりの個数」を意味する。

「時間」の「h」は時間(hours)、「m」は分(minutes)を意味する。

「雰囲気」の「Ar」はアルゴンガス雰囲気、「真空」は13.3Paの真空中、「大気」は大気中で時効を行ったことを意味する。

*印は、本発明で規定される範囲を外れることを意味する。

【0061】

表4ならびに図3に示すように、本発明例42～59では、冷却条件、圧延条件および時効処理条件のいずれもが本発明で規定される範囲にあるので、析出物および介在物の個数が本発明で規定される範囲のCu合金を製造することができた。このため、本発明例ではいずれも、引張強度および導電率が前述の(a)式を満たす範囲内にあり、引張強度および導電率のバリエーションも豊富であった。また、耐熱温度においても、500℃といずれも高い水準が維持されている。

【0062】

一方、比較例14～17では、冷却温度が本発明で規定される範囲を下回る。比較例18では1回目圧延温度が本発明で規定される範囲を外れ、比較例19では1回目時効処理の条件が本発明で規定される範囲を外れ、さらに、これらの比較例では析出物および介在物の個数も本発明で規定される範囲を外れる。このため、比較例14～19は、いずれも前述の(a)式を満足せず、引張強度と導電率のバランスが悪い。

【0063】

【発明の効果】

本発明によれば、Be等の環境に有害な元素を用いないCu合金であって、引張強度と導電率とのバランスがよいとともに、製品バリエーションが豊富であり、更に、高温強度にも優れるCu合金およびその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

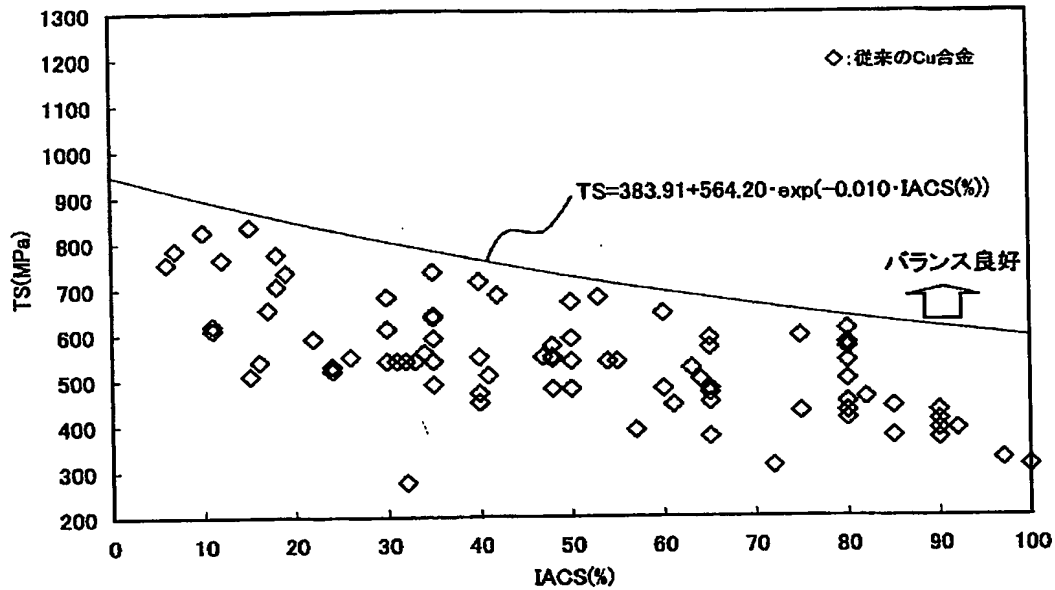
【図1】 非特許文献1に記載されたBe等の有害元素を含まないCu合金の引張強さと導電率との関係を整理したものである。

【図2】 Ti-Cr二元系状態図である。

【図3】 各実施例の引張強度と導電率との関係を示す図である。

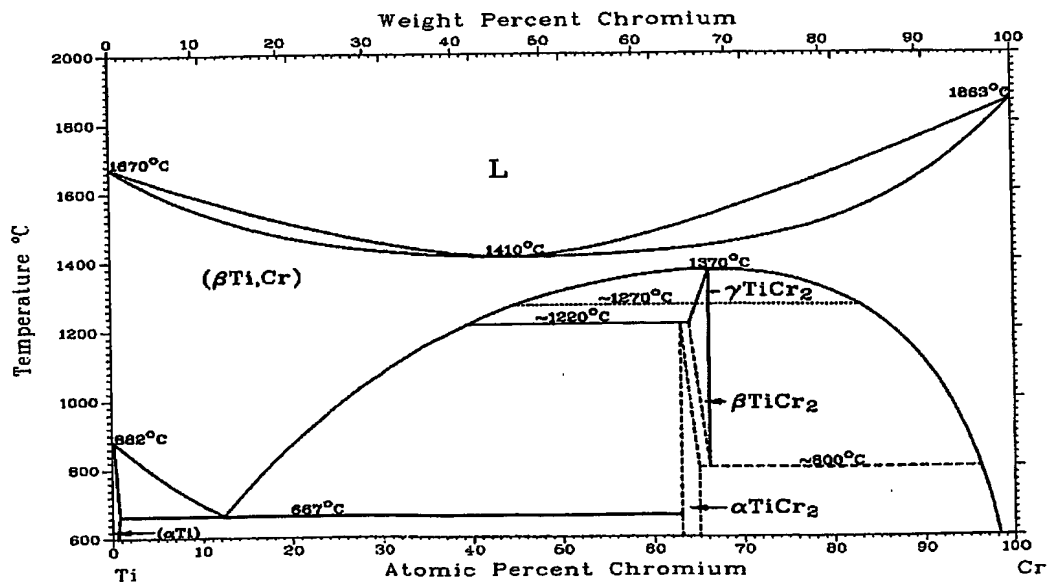
【書類名】 図面

【図1】

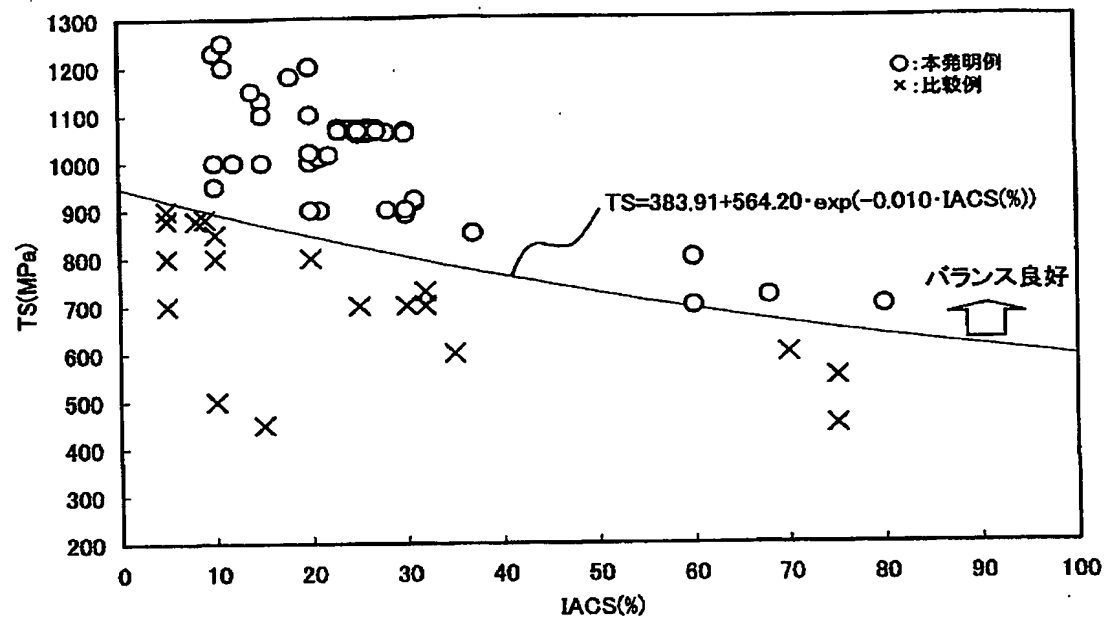


【図2】

Assessed Ti-Cr phase diagram.



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Be等の環境に有害な元素を用いないCu合金であって、導電率、引張強度および高温強度の各種性能が良好なCu合金の提供。

【解決手段】 (1)質量%で、Cr：0.4～3.0%およびTi：0.1～5.0%を含有し、残部がCuおよび不純物からなり、 $10\mu\text{m}$ 以上の析出物および介在物の単位面積当たりの個数が合計で $100\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であるCu合金。Cuの一部に代えて、P、Sn、Mg、Mn、Fe、Co、Al、Zr、Zn、SiおよびNiの1種以上を総量で0.001～2.0%含有してもよい。このCu合金は、溶製、鑄造後、少なくとも鑄造直後の鑄片温度から 450°C までの温度域において、 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上の冷却速度で冷却することにより得られる。この冷却後、 450°C 以下の温度域で加工した後、 $280\sim 550^{\circ}\text{C}$ の温度域で10分～72時間保持する熱処理に供することが望ましく、この加工および熱処理を複数回行うことが更に望ましい。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 2 8 8 2 8
受付番号	5 0 3 0 0 1 8 6 3 0 9
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 2 月 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 2月 5日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 2 8 8 2 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 1 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友金属工業株式会社